(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/106558 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/24, C08G 73/06

C08L 61/32,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Pe-

ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/06173

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Juni 2003 (12.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A902/2002

14. Juni 2002 (14.06.2002) A

A905/2002

14. Juni 2002 (14.06.2002) AT

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering/Thalheim (AT). MACHHERNDL, Markus [AT/AT]; Liebermannweg 16/46, A-4060 Leonding (AT). BREITENEDER, Peter [AT/AT]; Mengerstrasse 13/I/6, A-4040 Linz (AT). PFEIFFER, Steffen [DE/AT]; Beuttlerweg 55, A-4030 Linz (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622 Eggendorf (AT). KALTENBACHER, Sascha [AT/AT]; Wienerstrasse 370, A-4030 Linz (AT). DICKE, René

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: AMINOPLAST MOLDING COMPOUNDS FOR PRODUCTS EXHIBITING AN IMPROVED FLEXIBILITY AND AMINOPLAST PRODUCTS EXHIBITING AN IMPROVED FLEXIBILITY
- (54) Bezeichnung: AMINOPLAST-FORMMASSEN FÜR ERZEUGNISSE VERBESSERTER FLEXIBILITÄT UND AMINOPLASTERZEUGNISSE VERBESSERTER FLEXIBILITÄT
- (57) Abstract: The invention relates to aminoplast molding compounds that are comprised of mixtures consisting of meltable 20 to 1000-ring polytriazine ethers, in which the triazine rings are primarily linked by binding links of the -NH-CHR2-O-R4-O-CHR2-NHand -NH-CHR₂-NH- type, whereby: $R_2 = H$, C_1 - C_7 alkyl; $R_4 = C_2$ - C_{18} alkylene, -CH(CH₃)-CH₂-O-<SB>C2-C12</SB>-alkyl--CH(CH₃)-CH₂-O-<SB>C2-C12</SB>-arylene-O-CH₂-CH(CH₃)-, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂] -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)] , -, -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-<SB>C6-C14</SB>-arylene-CO-O-(CH₂)_{2.8}-]_n -, -[(CH₂)_{2.8}-O-CO-<SB>-C2-C12<SB>-alkylene-CO-O-(CH₂)_{2.8}-]_n -, in which n = 1 to 200. The aminoplast molding compounds are also comprised of sequences containing siloxane groups, sequences based on the alkylene oxide adducts of melamine, phenol ether sequences based on bivalent phenols and diols, and these compounds can contain up to 50 % by mass of additional reactive polymers of the ethylene-copolymer, maleic anhydride-copolymer, modified maleic anhydride-copolymer, poly(meth)acrylate, polyamide, polyester and/or polyurethane type, up to 75 % by mass of fillers, up to 20, % by mass of diols, and up to 5 % by mass of stabilizers, UV absorbers and/or auxiliary agents. The invention also relates to aminoplast products that exhibit an improved flexibility such as panels, pipes, profiled pieces, coatings, foam materials, fibers or injection-molded parts, which can be produced by thermoplastic processing the inventive molding compounds. The aminoplast molding compounds can be processed according to conventional melt processing methods and can be used as hot-melt adhesives and for producing panels, pipes, profiled pieces, injection-molded parts, fibers and foam materials. The aminoplast products, which exhibit an improved flexibility while meeting high requirements with regard to flame resistance and heat resistance, are used in the construction industry, mechanical engineering, automotive industry and fire-protection engineering.
- (57) Zusammenfassung: Aminoplast-Formmassen bestehend aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Brückenglieder vom Typ -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- verknüpft sind, wobei R₂ = H, C₁-C₇ Alkyl; R₄ = C₂-C₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂-CH₂

7O 03/106558 A1

[DE/AT]; Auwiesenstrasse 62/7, A-4030 Linz (AT). MUJKANOVIC, Alisa [BA/AT]; Kaplanhofstrasse 36, A-4020 Linz (AT).

- (74) Anwalt: GROSS, Felix; c/o Patentanwälte, Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

--- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

1

Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität und Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität

Die Erfindung betrifft Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität und ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze sowie Erzeugnisse aus Aminoplasten wie Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die üblichen schwierige Verarbeitbarkeit nach thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen sowie deren geringe Flexibilität.

Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu Schmelzviscosität für diese Verarbeitungsverfahren und können zu Erzeugnissen lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Verl. Hanser München 1988. S. 266-274). Melaminharzerzeugnisse in Form von Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviscosität Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formaebuna hergestellt werden.

Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Flexibilität von Melaminharzerzeugnissen sind der Zusatz von Polyvinylalkohol bei der Herstellung von Melaminharzfasern durch Verspinnen aus Lösung (DE 23 64 091 B2) oder der Einsatz von Melaminharzen, die mit Alkylendiaminen, Alkoxyalkylaminen bzw. Dicyandiamid modifiziert sind, bei der Herstellung von

Post-Forming-Laminaten (WO 96 30 422 A1). Bei der Herstellung der Erzeugnisse verbesserter Flexibilität werden jedoch Melaminharzlösungen eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Aminoplastformmassen, die sich nach thermo-plastischen Verarbeitungsverfahren zu Erzeugnissen verbesserter Flexibilität verarbeiten lassen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Aminoplast-Formmassen die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, und den daraus gefertigten Aminoplasterzeugnissen, gelöst,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 $R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$, -OH, Phthalimido-. Succinimido-

-NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

 $R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2 - C_{18} - \text{Alkylen}, - \text{CH(CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O}_{-\text{C2-C12}} - \text{Alkylen-O-CH}_2 - \text{CH(CH}_3)_{-}, \\ - \text{CH(CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O}_{-\text{C2-C12}} - \text{Arylen-O-CH}_2 - \text{CH(CH}_3)_{-},$

3

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[-O-CH₂-

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C6-C14-}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12-}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-, wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}\text{-}O\text{-}CO\text{-}_{C6-C14}\text{Arylen-CO-}O\text{-}(CH_2)_{2-8}^{-}\} \text{ oder } -\{(CH_2)_{2-8}\text{-}O\text{-}CO\text{-}_{C2-C12}\text{-}Alkylen-CO-}O\text{-}(CH_2)_{2-8}^{-}\};$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y\text{-}}CO\text{-}_{C6\text{-}C14\text{-}}Arylen\text{-}}\} \\ | \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

4

$$\begin{array}{ccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_{2}\text{-}CHR_{2}\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CHR_{2}\text{-}CH_{2}\text{-} \\ & | & | \\ \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei R_2 = H; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4}-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $C_2\text{-}C_8\text{-}Diolen$ vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-C18-Arylen-O-c2-C8-Alkylen- Sequenzen;

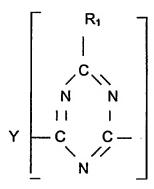
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethem das Molverhältnis der Substituenten R_3 : R_4 = 20:1 bis 1:20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die endständigen Trinzinsegmente in den Polytriazinethern der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen sind Triazinsegmente der Struktur



Y=-NH-CHR2-O-R3,-NH-CHR2-O-R4-OH

 R_1 = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃ ,-NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-. Succinimido-, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

 $R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-$

-CH(CH₃)-CH₂-O-_{C2-C12}-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}$ Arylen-CO- $O-(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-, wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

6

bei denen

$$X = \{ (CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{6-C_14} - Arylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - \}$$
 oder
$$- \{ (CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{2-C_12} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - \};$$

$$C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad C_{1}-C_{4}-Alkyl$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{C_{6}-C_{14}-Arylen-CO-O-(\{S_{1}-O-[S_{1}-O]_{y}-CO-C_{6}-C_{14}-Arylen-\}\}$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad oder$$

7

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-} \\ & | & | \\ \\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-c2-c4-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2 - C_8 -Diolen vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-c18-Arylen-O-c2-c8-Alkylen-Sequenzen;

Die Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Bevorzugt werden als Polytriazinether in den Aminoplast-Formmassen 30- bis 300-Kern-Polytriazinether, die 30 bis 300 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

In den Aminoplast-Formmassen werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R_2 = H bevorzugt.

8

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃,-NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-. Succinimido--NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- sein.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Al_2O_3 Al(OH)_{3.} Bariumsulfat, Masse% enthalten sein können, sind Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C_2 - C_{20} -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_8 - C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-

9

Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methỳlstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplast-Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C2-C20-Olefinen bzw. C8-C20-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1:1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammonjak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C2-C18-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C2-C4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C2-C4-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C2-C4alky-len)oxid 1:1 bis 20:1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplast-Formmassen aus bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, Glycidylmethacrylat oder und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat. Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat

10

und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/ oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder

Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Die Aminoplast-Formmassen werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen. die aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 $R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$, -OH, Phthalimido-. Succinimido-

-NH-CHR2-O-R4-O-CHR2-NH-, -NH-CHR2-NH-, -NH-CHR2-O-CHR2-NH-,

 $R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2 - C_{18} - Alkylen, -CH(CH_3) - CH_2 - O_{-C2-C12} - Alkylen - O_{-CH_2} - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH$

-CH(CH₃)-CH₂-O-_{C2-C12}-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-.

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}$ Arylen-CO-O- $(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n-,$ wobei n = 1 bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs - $[(X)_r$ -O-CO- $(Y)_s$ -CO-O- $(X)_r$]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\} \text{ oder }$$

- $\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\}$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$-\{O\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}}\}$$

$$| \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad ;$$

$$r=1 \text{ bis } 70; \quad s=1 \text{ bis } 70 \quad \text{und } y=3 \text{ bis } 50 \text{ bedeuten;}$$

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{ccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_{2}\text{-}CHR_{2}\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CHR_{2}\text{-}CH_{2}\text{-} \\ & | & | \\ \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4-}alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2 - C_8 -Diolen vom Typ

-C2-C8-Alkylen-O-C6-C18-Arylen-O-C2-C8-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

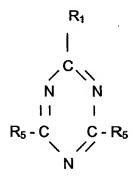
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R_3 : R_4 = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R4-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



 $R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-OH$, -OH, Phthalimido-. Succinimido-, $R_2 = H$, C_1-C_7 - Alkyl;

 $R_5 = -NH-CHR_2-OH$

durch Umsetzung mit C₁-C₈-Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylenamino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ H₂C - CH - R₆ - CH - CH₂

0 0

wobei R4

$$\begin{split} &C_2\text{-}C_{18}\text{-}Alkylen, \ -[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_n \ -, \\ &-[CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)]_n \ -, \\ &-[-O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_n \ -, \\ &-[(CH_2)_{2\text{-}8}\text{-}O\text{-}CO\text{-}_{\text{C8-C14}}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(CH_2)_{2\text{-}8}\text{-}]_n \ -, \\ &-[(CH_2)_{2\text{-}8}\text{-}O\text{-}CO\text{-}_{\text{C2-C12}}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(CH_2)_{2\text{-}8}\text{-}]_n \ -, \\ &\text{wobei } n = 1 \text{ bis } 200; \end{split}$$

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$$

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$$
 oder

15

 $-{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_{2-C_{12}}}$ Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6-C14}\text{-}Arylen-CO-O-(\{Si-O-[Si-O]_{y}\text{-}CO-_{C6-C14}\text{-}Arylen-\} \\ | \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

$$\begin{array}{c|cccc} & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | & | \\ -\{O\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}}\}\\ & | & | & | \\ & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & ; \end{array}$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-} \\ & | & | \\ \\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4}-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2 - C_8 -Diolen vom Typ

-c2-C8-Alkylen-O-C6-C18-Arylen-O-c2-C8-Alkylen- Sequenzen;

und
$$R_6 = -CH_2-O_{-C2-C12}-Alkylen-O-CH_2-, -CH_2-O_{-C6-C14}-Arylen-O-CH_2-,$$

bedeuten.

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% C_5 - C_{18} -Alkohole enthalten,

bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von C_1 - C_8 -Alkoholen bei 60 bis 250° C/0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis C_1 - C_8 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der C_1 - C_8 -Alkylethergruppen der C_1 - C_8 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-triazine erzielt wird,

in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether Polytriazinethem die erhaltene Schmelze, die zu veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile Polytriazinethern an und nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin C5-C18-Alkohole enthalten kann, in einen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

17

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Kneter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:2,5 bis 1: 3,5.

Geeignete Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden, die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden können, sind weiterhin Vorkondensate, die als Triazinderivat Melaminharzether, Phthalimido-substituierte Triazine wie N-(4,6-Diamino-(1,3,5-triazin-2-yl)-phthalimid oder Succinimido-substituierte Triazine wie 2,4-Diamino-6-succinimido-1,3,5-triazin enthalten. Als Succinimido-substituierte Triazine sind ebenfalls Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate der Formel:

wobei

 $R_1 = H_1 - CH_3 - C_2H_5$

 R_2 = H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkyloxa, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₆-C₁₂-Arylen, C₆-C₁₂-Arylenoxa, Cyano, Carboxy, - [CH₂-]₁₋₁₃ - CH = CH₂,

 $R_3 = -NH_2$, $-NH-CHR_4-OR_4$

 $R_4 = H, C_1-C_7-Alkyl,$

bedeuten, geeignet.

Beispiele für Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate, bei denen der Substituent R_1 = H ist, sind 2-Butenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-Dodecenyl-2-succinimido-4,6-diamino -1,3,5-triazin oder 2-Octenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin.

Beispiele für Diole vom Typ HO- R_4 -OH, wobei R_4 = C_2 - C_{18} -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n - und n = 1-200 ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n - und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n - und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = $-[(CH_2)_{2-8}$ -O-CO- $_{C8-C14}$ -Arylen-CO-O- $(CH_2)_{2-8}$ - $]_n$ - ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH_2)₂₋₈-O-CO- C_2 -C12-Alkylen-CO-O-(CH_2)₂₋₈-]_n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO- R_4 -OH, wobei R_4 = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ $HO-R_4-OH$, wobei $R_4 = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]$ - ist,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$$
 oder $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

$$\begin{array}{c|cccc} & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | & | \\ -\{O\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}\}\\ & | & | \\ & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & ; \end{array}$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C_6 - C_{14} -Arylen-dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C_2 - C_{12} -Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α, ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole HO-R₄-OH, bei denen R₄ Polyethersequenzen des Typs

$$C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \qquad C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$$

$$-CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-}$$

$$-C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \qquad C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$$
 wobei R_2 = H; $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$ und y = 3 bis 50; bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α , ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-_{C2-C4-}alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

Bis(hydroxy-_{C2-C8-}Alkylen-O-)_{C6-C18}-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole wie Erythrit oder deren Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen eingesetzt werden. Der Umfang der Umsetzung der Hydroxygruppen bei der partiellen Umetherung in der zweiten Verfahrensstufe und der Kondensation in der dritten Verfahrensstufe erfolgt wie bei Einsatz bifunktioneller Alkohole.

Beispiele für Bisepoxide des Typs
$$H_2C$$
 - CH - R_8 - CH - CH_2

wobei R₆ -CH₂-O-_{C2-C12}-Alkylen-O-CH₂- oder -CH₂-O-_{C6-C14}-Arylen-O-CH₂-bedeuten, sind Ethylenglycoldiglycidether, Octandioldiglycidether, Hydrochinondiglycidether und Diphenylolpropandiglycidether.

Beispiele für C_5 - C_{18} -Alkohole, die in Mischungen mit Diolen und/oder Bisepoxiden in der ersten Verfahrensstufe mit den C_1 - C_4 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten umgesetzt werden können, sind Amylalkohol, Hexenylalkohol, Octylalkohol und Stearylalkohol.

Als Reaktoren sind zur Durchführung der ersten Verfahrensstufe Rührreaktoren mit Bodenablass und absteigendem Kühler geeignet. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Reaktionstemperaturen im Bereich von 25 bis 120°C bei 0,1 bis 5 bar.

22

Die Katalyse der Veretherung mit C₁-C₈-Alkoholen in der ersten Verfahrensstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren bei der Veretherung sind Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C₁-C₈-Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als heterogene Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylamin-aminierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen, sulfonierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenylendiamin-Formaldehyd-Copolymere.

Der Vorteil des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen besteht darin, dass bei der heterogenen Katalyse alle Prozessstufen, die die Neutralisation und Abtrennung von Salzen beinhalten, entfallen können.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

23

Beispiele für geeignete Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe. Zusätze von mehr als 100 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, an Molekularsieben bei der Veretherung sind von Vorteil, wenn wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten eingesetzt werden.

In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die partielle Umsetzung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate mit Diolen und/oder Bisepoxiden erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 250°C, als Reaktoren sind Fallfilmverdampfer oder Kneter geeignet.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die katalytische partielle Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in Gegenwart starker Säuren liegt bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C.

Bei der thermischen partiellen Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylenamino- substituierten Triazinderivate in der zweiten Verfahrensstufe liegt der bevorzugte Temperaturbereich bei 150-250°C, insbesondere bei 180 bis 230°C.

Beispiele für saure Katalysatoren, die bei der katalytischen Umetherung eingesetzt werden können, sind p-Toluolsulfonsäure und/oder Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Für die partielle Umetherung der veretherten Melaminharzvorkondensate mit Diolen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH = 2 bis 7 einzustellen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats Wasser und nichtumgesetztes Diol und gegebenenfalls weitere nichtumgesetzte Reaktanten aus dem neutralisiertem Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast- Formmassen wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den Kneter initiiert.

Als Kneter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszonen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Eine bevorzugte Variante der Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass In der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe, die aus unter-schiedlichen Ausgangsprodukten hergestellt wurden, oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.

Der Anteil der Polytriazinether, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃ - O - CHR₃-NH- bzw. -NH-CHR₃-NH- sind, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die Massetemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Massetemperaturen im Extruder werden noch Anteile an Polytriazinethern gebildet, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- sind. Bei längeren Verweilzeiten und höheren Massetemperaturen im Extruder sind Polytriazinether mit Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- nicht mehr nachweisbar.

25

Bevorzugt werden Aminoplast-Formmassen, bei denen die Polytriazinether frei von Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- sind.

Als bevorzugte technologische Variante können bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktionsapparate für diese technologische Variante sind kontinuierliche Kneter, denen statische Mischer nachgeschaltet sein können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen können neben Festharzen ebenfalls Lösungen von Aminoplastvorkondensaten aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden eingesetzt werden. die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt worden sind.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviscosität gegenüber üblichen Triazinderivat-vorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen aus Polytriazinethern während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedermolekularen

Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den Aminoplast-Formmassen bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

26

Bevorzugte Einsatzgebiete der Aminoplast-Formmassen sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

Die erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der Polytriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viscosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Bevorzugt sind die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzeverarbeitung hergestellte Halbzeuge, insbesondere Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, insbesondere Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile.

In den Aminoplast-Formmassen, die die Basis der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse bilden, werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R_2 = H bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent $R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$, -OH, Phthalimido-. Succinimido--NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH$ - sein.

27

Die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien sind bevorzugt Al₂O₃ $Al(OH)_3$ SiO_2 Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate. Besonders bevorzugt als Füllstoffe werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite. Als Adsorbermaterial werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit und Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate Siliciumdioxidbasis, besonders bevorzugt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C_2 - C_{20} -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_8 - C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylpenten-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplasterzeugnissen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen. C2-C18-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C2-C4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole Monoamine, bzw. monoaminiertes Poly-(C2-C4-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C2-C4alky-len)oxid 1:1 bis 20:1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

WO 03/106558

29

Polymere vom Тур Polyamide, den Beispiele für reaktive Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide Polyamid-6,6, 6, die entsprechenden und Polyalkylenaminen sowie Polycarbonsäuren methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

In den erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnissen können bis zu 20 Masse% Diole des Typs $HO - R_4$ - OH enthalten sein.

Beispiele für Diole vom Typ HO- R_4 -OH, wobei R_4 = C_2 - C_{18} -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n - und n = 1-200 ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n - und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-I_n - und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C6-C14}-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n- ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO- R_4 -OH, wobei R_4 = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | & | \\ - & & C_{1}\text{-}C_{18}\text{-}Alkyl - O - Si - O - [Si-]_{1-4}\text{-}O - _{C_{1}\text{-}C_{18}}\text{-}Alkyl - \\ & & | & | & | \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \end{array}$$

bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ $HO-R_4-OH$, wobei $R_4=-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]$ - ist,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{6-C_{14}} \text{Arylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8} - \}$$
 oder
$$- \{(CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{2-C_{12}} \text{Alkylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8} - \};$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C8\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\} \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C_6 - C_{14} -Arylendicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C_2 - C_{12} -Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α, ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole HO-R₄-OH, bei denen R₄ Poly-ethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ & -CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-} \\ & | & | \\ & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50;

bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-_{C2-C4-}alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

Bis(hydroxy-_{C2-C8-}Alkylen-O-)_{C6-C18}-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen.

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 R_1 = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃ ,-NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-. Succinimido-

-NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

 $R_2 = H$, C_1 - C_7 - Alkyl;

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$

-CH(CH₃)-CH₂-O-_{C2-C12}-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[-O-CH₂-

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C6-C14}.Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

wobei n = 1 bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X),-O-CO-(Y)s-CO-O-(X),]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\} \text{ oder }$$

- $\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6-C14}\text{-}Arylen-CO-O-(\{Si-O-[Si-O]_{y}\text{-}CO-_{C6-C14}\text{-}Arylen-\} \\ | \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

$$\begin{array}{c|cccc} & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & & | & | & | \\ & -\{O\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C2\text{-}C12}\text{-}Alkylen\text{-}CO\text{-}\} \\ & & | & | & | \\ & & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl; \end{array}$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

34

Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{ccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \text{-}CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-} \\ & | & | \\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4}-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-c18-Arylen-O-c2-c8-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1'000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R_3 : R_4 = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO - R₄ - OH sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden,

oder

- F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 70 bis 150°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder
- G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibriden ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 280°C und Verweilzeiten von 20 bis 120 min unterzogen werden.

Die bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verwendeten Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm eingesetzt werden.

Die in den Aminoplast-Formmassen enthaltenen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern lassen sich durch Veretherung von methylolierten Aminotriazinen mit C₁-C₄-Alkoholen, partielle Umetherung der Aminotriazinether mit Diolen vom Typ H-O-R₄-O-H und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ

$$H_2C - CH - R_6 - CH - CH_2$$

wobei

 $R_4 = C_2 - C_{18} - Alkylen$, $-[CH_2 - CH_2 - CH_2]_n -$, $-[CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 - CH(CH_3)]_n -$

$$\begin{split} -[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-\\ -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C12}-Aryl-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n-,\\ -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C8-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n-,\\ n=1 \text{ bis } 200, \end{split}$$

Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen oder Polyethersequenzen, Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins,

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen, und $R_6 = -CH_2-O_{-C2-C12}$ -Alkylen-O- CH_2 -, $-CH_2-O_{-C6-C14}$ -Arylen-O- CH_2 -, bedeuten, und nachfolgendes Schmelzekneten der Aminotriazinether herstellen. Neben Diolen können als mehrwertige Alkohole auch drei- und/oder vierwertige Alkohole eingesetzt werden.

Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.

Mit besonderem Vorteil werden bei der Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit $R_2 = H$ sind.

Bevorzugt sind die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ

- blockierte Sulfonsäuren,
- aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren,
- Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
- C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen
 Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁₋₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
- Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
- Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
- Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren
 sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder
 Phosphorsäure.

Die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen als Härter enthaltenen schwachen Säuren können bei der Rezepturierung der Aminoplast-Formmassen und/oder nach dem Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen vor der Ausformung zum Halbzeug bzw. Formstoff zugesetzt werden.

38

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Benzilmonoxim-tosylat, α -Cyclohexylsulfonyl-oxyimi-no-phenylessigsäureethylester, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -(4-Nitro-benzol-sulfonyloxyimino)benzylcyanid, 2-Nitrobenzylsulfonat und 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-ennitril.

Beispiele für aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure als Härter, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthalten sind, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für C_1 - C_{12} -Alkylester oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester von C_6 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁₋₁₈-aliphatischen Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Melaminformiat, Melamincitrat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Maleinsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate wie Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmaleat oder Maleinsäuremono-

39

C₁-C₁₈-alkylamide wie Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C_3 - C_8 - α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/ C_3 - C_8 - α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen eingesetzt werden können, sind Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Für die Herstellung von Aminoplasterzeugnissen. die Füllstoffe, Adsorbermaterialien, weitere reaktive Polymere, Diole, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Formmassen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Aminoplast-Formmassen zu Aminoplasterzeugnissen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen bei der Herstellung der Aminoplasterzeugnisse sind als kontinuierliche Kneter Extruder mit

40

Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnittiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Aminoplast-Formmassen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Aminoplasterzeugnissen in Form von Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 140 bis 220°C.

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial als Aminoplasterzeugnis durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Aminoplast-Formmassen eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid. Zitronensäure/Bicarbonat-Treibsysteme Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel-enthaltenden Schmelze sind 185°C. 135 Bevorzugte Schaumdichten der bis geschäumten Aminoplasterzeugnisse liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m².

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen aus Aminoplast-Formmassen von 145°C bis 210°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 120 bis 160°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Aminoplast-Spritzgusserzeugnissen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Her-stellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formteilerzeugnisse soll

41

möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschliessen. Bevorzugte Schmelzetemperaturen liegen im Bereich von 170 bis 260°C

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus Aminoplasten werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Formmassen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 170-250°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen als Aminoplasterzeugnisse kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten mit Fadenabzugsgeschwindigkeiten auf 60 bis 450 m/min und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Härtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasem oder Vliese als Aminoplasterzeugnisse können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hocherhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 μm. Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasem zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen erfolgt die Herstellung von Faserfibriden aus den Aminoplastformmassen bevorzugt durch

Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder

Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,

- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibride in organischen Dispergiermitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrid-Kurzfaservlieses und gegebenenfalls thermische Nachver-netzung des Kurzfaservlieses bei Temperaturen von 190 bis 240°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min erfolgt.

Aminoplasterzeugnisse in Form von rotationssymmetrischen Bauteilen nach dem Wickelverfahren, in Form komplexer Bauteile nach der Rundflechttechnik oder von Profilen nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der Aminoplast-Formmasse herstellen.

Die Härte und Flexibilität der hergestellten Erzeugnisse wird durch den Gehalt der Brückenglieder zwischen den Triazinsegmenten, Art und Molmasse des Substituenten R₄ in den Brückengliedern, den Anteil linearer Verknüpfungen zwischen den Triazinsegmenten sowie weiterhin durch den Anteil von längerkettigen Substituenten an den Triazinsegmenten bestimmt, die aus der Umsetzung mit C₅-C₁₈-Alkoholen resultieren. Je höher der Anteil und die Molmasse der Brückenglieder, der Anteil der linearen Triazinsegment-Verknüpfungen und der Anteil an längerkettigen Substituenten, um so höher ist die Flexibilität der hergestellten Aminoplasterzeugnisse.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden bevorzugt für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie,

insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren eingesetzt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

1.1 Herstellung des veretherten Aminotriazin-Aldehyd-Vorkondensats

Zur Herstellung des Vorkondensats werden in einen 50 I - Rührreaktor, 5,05 kg Melamin, 4,2 kg Paraformaldehyd, 21 g p-Toluolsulfonsäure und 17,9 kg Methanol dosiert. Innerhalb 15 min wird auf 90°C erwärmt und bis zum Erreichen einer klaren Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 20% methanolischer KOH auf einen pH von 8,7 eingestellt. Nachfolgend wird die Lösung in einem zweistufigen Verdampfungsschritt bis zu einem Restlösungsmittelgehalt von 10 Masse% eingeengt.

1.2 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird als verethertes Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach 1.1 und als Diolkomponente Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt.

werden Nach Vorheizen auf 170°C in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ geknetet, bis nach einer Reaktionszeit von 6 min ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Der durch HPLC im Reaktionsprodukt ermittelte Gehalt an nicht umgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat beträgt 19 Masse%. Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 300 Pa.s.

1.3 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenen Polytriazinether nach 1.2 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschliessender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

45

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Beispiel 2

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus :5 Butyroguanamin/Melamin als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Die Aminoplast-Formmasse wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Beispiel 3

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und

80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligoethylenglycolether auf Basis Pentaerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Diol auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

Beispiele 4 bis 15

Versuchsdurchführung wie Beispiel 1.2, als Diole werden Simulsol BPLE (Oligoethylen-glycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan eingesetzt:

47

Beispiel Nr.	Diol	Masse % in Mischg	Temp . [°C]	Reaktionszeit [min] bis 3 Nm	Viskosität [Pa s]/140°C (DMA- Werte)	Restdiolge- halt (HPLC) [Gew.%]
4	Simulsol BPLE	24,1	170	14	300	15 %
5	Simulsol · BPLE	24,1	200	~ 5 - 7	800	14 %
6	Simulsol PTKE	24,1	170	- 13	700	15 %
7	Simulsol PTKE	24,1	200	~6-8	1000	12 %
8	PEG 1000	39,4	170	15	1200	20 %
9	PEG 1000	39,4	200	~6-7	1400	17 %
10	1,6-Hexandio	21,1	170	17	1000	10 %
11	1,6-Hexandio	7,1	170	14	400	4 %
12	1,12- Dodecandiol	29,1	130 * ⁾	. ~30	400	15 %
13	1,12- Dodecandiol	29,1	120 * ⁾	~ 40	800	12 %
14	PTHF 250	32,8	120 * ⁾	~ 40	1200	20 %
15	1,3- Bis(hydroxybu tyl)tetramethyl disiloxan		170	~11	300	17 %

^{*} Bei den Beispielen 12 bis 14 wurden 0,1 Masse%, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, p-Toluoisulfonsäure als Hilfsstoff zugesetzt.

Bei der Umesterung und Kondensation im Kneter werden 38 bis 59 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 5 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) M_n =1800 und M_w =22700. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,5 Masse%, die Viscosität bei 140°C 800 Pa.s

Beispiel 16

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach Beispiel 1 und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Trismethoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Der resultierende Aminoplast-Formmasse besitzt eine Viscosität bei 140°C von 250 Pa.s und einen durch HPLC ermittelten Gehalt an nicht umgesetztem Diol von 15 Masse%.

Beispiele 17 bis 30

Versuchsdurchführung wie Beispiel 16, als Diole werden DGT (Bis(hydroxyethyl)tere-phthalat), Simulsol BPLE (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran

49

Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)-tetramethyldisiloxan eingesetzt.

Die Temperaturen in den Zylinderschüssen bei der Umesterung und Kondensation im Leistritzextruder betrugen:

Beispiel 17

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	130°C	130°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	100°C	100°C

Beispiele 18 bis 20

DOIOPIC	Beispiele 16 bio 26											
1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse		
130°C	150°C	190°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	100°C	100°C		

Beispiele 21 und 22

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
130°C	150°C	190°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	100°C	100°C

Beispiele 23 und 24

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
130°C	150°C	190°C	240°C	240°C	240°C	240°C	240°C	240°C	100°C	100°C

Beispiele 25 und 26

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7. Z yl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	110°C	130°C	150°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C	100°C	100°C

Beispiele 27 und 28

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	120°C	150°C	170°C	190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	100°C	100°C

Beispiel 29

1.2	Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
10	0°C	130°C	160°C	180°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	100°C	100°C

50

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	120°C	130°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	100°C	100°C

Bei- spiel Nr.	Diol	Triazin- ether Masse% in Mischg.	Diol Masse % in Mischg.	Massen durch- satz [kg/h]	Dreh- zahl [min ⁻	Viskosität [Pa s] / 140°C	Restdiolge- halt in Mischg. (HPLC) Masse%
17	DGT	54,8	45,2	5	250	200	18 %
			·				
18	Simulsol BPLE	48,6	51,4	2,5	150	1000	20 %
19	Simulsol BPLE	75,9	24,1	5	250	500	12 %
20	Simulsol BPLE	75,9	24,1	2,5	150	700	10 %
21	Simulsol PTKE	75,9	24,1	5	250	800	8 %
22	Simulsol PTKE	75,9	24,1	2,5	150	1000	6 %
23	PEG 1000	60,6	39,4	5	250	900	16 %
24	PEG 1000	60,6	39,4	2,5	150	1100	14%
25	1,6-Hexandiol	78,9	21,1	5	250	700	13 %
26	1,6-Hexandiol	92,9	7,1	2,5	150	800	3 %
27	1,12- Dodecandiol	70,9	29,1	2,5	150	900	12 %
28	1,12- Dodecandiol	70,9	29,1	5	250	600	14 %
29	PTHF 250	67,2	32,8	5	250	1200	17 %
30	1,3- Bis(hydroxybutyl) tetramethyldisilo xan	70,5	29,5	2,5	150	700	13 %

Bei der Umesterung und Kondensation im Extruder werden 38 bis 67 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 17 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) M_n =1600 und M_w =18500. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,3 Masse%, die Viscosität bei 140°C 200 Pa.s.

Der Polytriazinether in Beispiel 23 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) M_n =2900 und M_w =145000. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 11,2 Masse%, die Viscosität bei 140°C 900 Pa.s.

Beispiel 31

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird ein Vorkondensat mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente (Gehalt an -NH-CH₂-Gruppen 1,56 mol/mol Triazin, Gehalt an -OCH₃-Gruppen 1,95 mol/mol Triazin) und als Bisepoxyverbindung Bisphenol-A-diglycidether (Molmasse 340) eingesetzt.

Die Umsetzung mit der Bisepoxyverbindung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 59 g des Vorkondensats mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente dosiert und nach Aufschmelzen des Vorkondensats 13 g Bisphenol-A-diglycidether zudosiert (Verhältnis -NH-CH₂-Gruppen Triazinether / Epoxygruppen Bisepoxyverbindung 5 : 1) und bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹ geknetet, bis ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 420 Pa.s.

Beispiel 32 Herstellung von Verbundkunststoffen

52

32.1 Herstellung der Formmasse aus Polytriazinethern

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Trismethoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1800. Der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viscosität bei 140°C liegt bei 800 Pa.s.

32.2 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenen Polytriazinether nach 1.1 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschliessender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Der Restgehalt an freiem Simulsol BPLE im Werkstück (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) liegt bei 0,3 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Poly-triazinethers mit Mineralsäure) beträgt 2,7 Masse%.

Beispiel 33 Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

33.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-

triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 10 min geknetet. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf 2,4,6-Trismethoxymethylamino-1,3,5-triazin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1600. Der Gehalt an nichtumgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 18 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,3 Masse%. Die Viscosität bei 140°C liegt bei 200 Pa.s.

33.2 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulats im Laborextruder bei 190°C aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m²) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 165 g/m². Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 150°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 7,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2%, eine Schlagzähigkeit von 9,5 kJ/m² sowie eine Wassersorption von 0,08%.

Der Restgehalt an freiem Bis(hydroxyethyl)terephthalat (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) beträgt 0,5 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 1,7 Masse%.

Beispiel 34 Herstellung von Rohren

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Dosiereinrichtung für Fasermaterialien im 4. Zylinder und einer für Vacuumentgasung, Dekom-pressionszone Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/ 120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 9 kg die Aminoplast-Formmasse entsprechend Beispiel 1, mit 4,5 kg/h Granulat aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzindex 18g/10min bei 190°C/2,19 kp. Vinylacetatgehalt 17 Masse%) und mit 0,75 kg/h Wollastonit (Tremin 939, Quarzwerke Österreich) dosiert. Nach Mischung und Homogenisierung der Komponenten werden im 4. Zylinder Cellulosefasem in Form von Kardenband zugeben, indem sie direkt von einer Spule abgewickelt und vom Extruder selbst eingezogen werden. Nach Zerkleinerung der Fasern, intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in ein Siebdorn-Rohrwerkzeug, welches mehrstufig dielektrisch auf einen Temperaturgradienten von 160-195°C beheizt ist, als rundes Hohlprofil ausgetragen.

Wird die Mischung anstelle durch das Siebdom-Rohrwerkzeug durch ein Profilwerkzeug 10 x 4 mm ausgetragen, so besitzen aus dem Profil hergestellte Normprüfstäbe im Biegeversuch einen E-Modul von 9,2 GPa und eine Schlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Beispiel 35 Herstellung von Spritzgiessformteilen

35.1 Herstellung der Formmasse

35.2 Herstellung von Formteilen mittels Spritzgiess-Technik

Das Granulat nach 4.1 wird mit einer Spritzgiessmaschine zu Verbundplatten verarbeitet. Im Förderteil wird eine Temperatur von 110°C eingestellt. Die Temperatur der Spritzgusskammer liegt bei ca. 150°C, und es wurde ein Spritzdruck von ca. 100 N/cm² eingestellt. Nach einer Verweilzeit von 5 min ist das Werkstück ausgehärtet und kann nach Abkühlung entnommen werden.

Die entstehenden Verbundplatten besitzen kratzfeste Oberflächen und sind wasserdampf- und chemikalienresistent. Ausgefräste Normstäbe haben im Biegeversuch einen E-Modul von 7,8 GPa, eine Schlagzähigkeit von 9,7 kJ/m² und eine Dehnung von 4,1%.

Beispiel 36 Herstellung von fasergefüllten Profilstäben

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder, einer Dekompressionszone für Vacuumentgasung und einem Profilwerkzeug 4 x 10 mm, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 6,7 kg/h der Polytriazinether nach Beispiel 1, mit 0,7 kg/h

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Styrol:MSA=2:1), mit 1,3 kg/h Cellulosekurzfasern (3 mm), und mit 1,3 kg/h Polyamidkurzfasern (3 mm) dosiert. Über die Seitenstrom-dosiereinrichtung im 4. Zylinder wird mit 1 kg/h ein mit Aminopropyltriethoxysilan modifizierter Na-Montmorillonit zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in einer Profildüse zu einem Vollprofil geformt und nach Aushärtung durch Temperung konfektioniert.

Aus dem Profil geschnittene Normprüfstäbe ergaben im Biegeversuch einen E-Modul von 10,5 GPa, eine Dehnung von 3,7% und eine Schlagzähigkeit von 13,1 kJ/m².

Beispiel 37 Herstellen einer Verbundplatte mittels Niederdruckverfahren

37.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und 80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligool auf Basis Pen-taerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Oligool auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem

58

Granulator geschnitten. Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

37.2 Herstellen der Verbundplatte

In einem Vorratsbehälter wird die Aminoplast-Formmasse nach 6.1 bei 150°C aufgeschmolzen. In das Werkzeug wird ein Kohlenstoff-Filamentgewebe mit 245 g/m² eingelegt. Das Werkzeug wird auf 150°C temperiert, geschlossen und ein Vakuum von 130 mbar angelegt. Nach Öffnen des Injektionsstutzens fliesst das Harz in das Werkzeug, wobei nach vollständiger Tränkung des Vlieses nach 4 min überschüssiges Harz abgesaugt wird. Nach einer Härtungszeit von 6 min kann die ausgehärtete Platte entnommen werden.

Aus der Platte herausgefräste Probestäbe haben eine Zugfestigkeit von 230 MPa und eine Schlagzähigkeit von 35 kJ/cm².

Beispiel 38 Herstellung von Endlosfasem

Die Aminoplast-Formmasse entsprechend Beispiel 1 wird in einem Laborextruder aufgeschmolzen und auf 120°C erwärmt.

Die Schmelze wird bei konstanter Temperatur zur Einzugsöffnung einer Spinnpumpe gefördert. Mit der Spinnpumpe wird der für die Durchströmung eines Schmelzefilters und einer Spinndüse mit 6 Löchern erforderliche Vordruck aufgebaut. Die Schmelze des Polytriazinethers wird bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1300 m/min in einem von erwärmten Stickstoff durchströmten Abzugsschacht auf einen Fadendurchmesser von 8 - 10 μm ausgezogen und abgekühlt.

Nach Erstarren des Harzes werden die Fasern in einem zweiten Abschnitt des Abzugschachtes in saurer Atmosphäre (trockener HCI) vollständig ausgehärtet

59

und auf übliche Weise konfektioniert. Die ausgehärteten Fasern besitzen eine Dehnung von 4,2 %.

Beispiel 39 Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

39.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin :5 als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

39.2 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulat im Laborextruder bei 195°C

60

aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m²) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 155 g/m². Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 155°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 6,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 4,2%, eine Schlagzähigkeit von 15 kJ/m² sowie eine Wassersorption von 0,14%.

Patentansprüche

1. Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 R_1 = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃ ,-NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-, NH-,

 $R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2 - C_{18} - Alkylen$, $-CH(CH_3) - CH_2 - O_{-C2-C12} - Alkylen - O_{-CH_2} - CH(CH_3)$, $-CH(CH_3) - CH_2 - O_{-C2-C12} - Arylen - O_{-CH_2} - CH(CH_3)$,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}$ Arylen-CO- $O-(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n-,$

wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

62

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X),-O-CO-(Y)s-CO-O-(X),]- ,

bei denen

$$X = \{ (CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{6-C_{14}} \text{Arylen-CO-O-} (CH_2)_{2-8} - \} \text{ oder }$$

$$- \{ (CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{2-C_{12}} \text{Alkylen-CO-O-} (CH_2)_{2-8} - \};$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\}$$

$$| \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{ccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ & -CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-}\} \\ & | & | \\ & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4-}alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-c18-Arylen-O-c2-c8-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R_3 : R_4 = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und / oder Absorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R4-OH sowie bis zu 5 Masse%, insbesondere bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

- 2. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.
- 3. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit $R_2 = H$ sind.
- 4. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 $R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$, -OH, Phthalimido-. Succinimido-

-NH-CHR2-O-R4-O-CHR2-NH-, -NH-CHR2-NH-, -NH-CHR2-O-CHR2-NH-,

 $R_2 = H$, C_1 - C_7 - Alkyl;

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2 - C_{18} - Alkylen, -CH(CH_3) - CH_2 - O_{-C2-C12} - Alkylen - O_{-CH_2} - CH(CH_3)$

-CH(CH₃)-CH₂-O-C2-C12-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[-O-CH₂-

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X),-O-CO-(Y)s-CO-0-(X),]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\} oder \\ -\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}C0\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}C0\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\} \\ | \qquad | \qquad | \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{ccc} C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_2\text{-}CHR_2\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_y\text{-}CHR_2\text{-}CH_2\text{-} \\ & | & | \\ \\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl & C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1-C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4-}alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-c18-Arylen-O-c2-c8-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

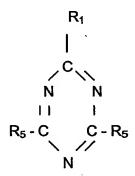
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3: R_4 = 20:1$ bis 1:20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



 R_1 = -NH₂, -NH-CHR₂-OH, -OH, Phthalimido-. Succinimido-, R_2 = H, C₁-C₇ - Alkyl; R_5 = -NH-CHR₂-OH

durch Umsetzung mit C₁-C₈-Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der

Aminotriazinether bei 70 bis 150° C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C_{3} - bis C_{6} -Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40° C abgetrennt, und die zugesetzten C_{3} - bis C_{6} -Alkohole bei 70 bis 140° C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylenamino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ

C2-C18-Alkylen, -[CH2-CH2-O-CH2-CH2]n -,

-[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,

-[-O-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C6-C14} Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-, wobei n = 1 bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen

$$X = \{(CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{6-C_{14}} - Arylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - O - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - O - (CH_2)_{2-8} - CO - C_{2-C_{12}} - Alkylen - CO - C_{2-C_$$

68

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ \qquad | \qquad | \qquad \qquad |$$

$$Y = -\{_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}CO\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CO\text{-}_{C6\text{-}C14}\text{-}Arylen\text{-}}\} \\ \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad |$$

$$C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \text{-}CH_{2}\text{-}CHR_{2}\text{-}O\text{-}(Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CHR_{2}\text{-}CH_{2}\text{-} \\ & | & | & \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4}-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $C_2\text{-}C_8\text{-}Diolen$ vom Typ

-c2-C8-Alkylen-O-c6-C18-Arylen-O-c2-C8-Alkylen- Sequenzen;

und
$$R_6 = -CH_2-O_{-C2-C12}-Alkylen-O-CH_2-, -CH_2-O_{-C6-C14}-Arylen-O-CH_2-,$$

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% C₅-C₁₈-Alkohole enthalten,

WO 03/106558

bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von C_1 - C_8 -Alkoholen bei 60 bis 250° C/0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis C_1 - C_8 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der C_1 - C_8 -Alkylethergruppen der C_1 - C_8 -alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte zu sowie Anteile Polytriazinethem Aminotriazinderivate an und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin C₅-C₁₈-Alkohole enthalten kann, in einen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Kneter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.
- 5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.
- Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%,

bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

- 7. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate katalytisch in Gegenwart starker Säuren bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C durchgeführt wird.
- 8. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate thermisch bei Temperaturen im Bereich von 150-250°C durchgeführt wird.
- Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe unterschiedlicher Ausgangsprodukte oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.
- 10. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden.
- 11. Verwendung von Aminoplast-Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als

Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

- 12. Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse Erzeugnisse auf Basis von Aminoplast-Formmassen, gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 sind.
- 13. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzeverarbeitung hergestellte Halbzeuge, bevorzugt Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, bevorzugt Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile, sind.
- 14. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. in Adsorbermaterialien Al₂O₃, Al(OH)₃, SiO₂, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Gesteinsmehl, Holzmehl, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Cellulose, Cellulosederivate, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite, sowie bevorzugt als Adsorbermaterial Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A. Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate sind.
- 15. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Verstärkungsfasern anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern,

insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden, sind.

16. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

 R_1 = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃ ,-NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-. Succinimido-

-NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

 $R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

 $R_3 = C_1 - C_{18} - Alkyl, H;$

 $R_4 = C_2 - C_{18} - Alkylen, -CH(CH_3) - CH_2 - O_{-C2-C12} - Alkylen - O_{-CH_2} - CH(CH_3) -$

-CH(CH₃)-CH₂-O-_{C2-C12}-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-_{C6-C14}$ -Arylen-CO-O- $(CH_2)_{2-8}-]_n$ -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-_{C2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | & | \\ -& & C_{1}\text{-}C_{18} \text{-} & Alkyl \text{-} & O \text{-} & Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}]_{1\text{-}4}\text{-} & O \text{-} & C_{1\text{-}C_{18}} \text{-} & Alkyl \text{-} \\ & & | & | & | \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \end{array}$$

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X),-O-CO-(Y)s-CO-O-(X),]- ,

bei denen

$$C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad C_{1}-C_{4}-Alkyl \\ | \qquad | \qquad | \\ Y = -\{C_{6}-C_{14}-Arylen-CO-O-(\{S_{1}-O-[S_{1}-O]_{y}-CO-C_{6}-C_{14}-Arylen-\}\} \\ | \qquad | \qquad | \\ C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad C_{1}-C_{4}-Alkyl \qquad oder$$

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

$$\begin{array}{c|cccc} C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ & | & | \\ \\ \text{-}CH_{2}\text{-}CHR_{2}\text{-}O\text{-}(\{Si\text{-}O\text{-}[Si\text{-}O]_{y}\text{-}CHR_{2}\text{-}CH_{2}\text{-} \\ & | & | \\ C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl & C_{1}\text{-}C_{4}\text{-}Alkyl \\ \end{array}$$

wobei $R_2 = H$; C_1 - C_4 -Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-_{C2-C4}-alkylenamino-1,3,5-triazin Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2 - C_8 -Diolen vom Typ

-c2-c8-Alkylen-O-c6-c18-Arylen-O-c2-c8-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3: R_4 = 20:1$ bis 1:20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole des Typs HO - R₄ - OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

75

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder i

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelz-flüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden,

oder

- F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 70 bis 150°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder
- G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibriden ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 280°C und Verweilzeiten von 20 bis 120 min unterzogen werden.

17. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten AminoplastFormmassen enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.

- 18. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit R₂ = H sind.
- 19. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ
 - blockierte Sulfonsäuren,
 - aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren,
 - Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
 - C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
 - Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-18-aliphatischen Carbonsäuren,
 - Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
 - Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
 - Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren
 sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder
 Phosphorsäure,

sind.

20. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Faserfibriden aus den Aminoplastformmassen durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibride in organischen Dispergier-mitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrid-Kurzfaservlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaservlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min, erfolgt.
- 21. Verwendung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15 für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen. Fahrzeugindustrie, insbesondere Maschinenbau und in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasem insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeugbzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile. Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation No

PCT/EP 03/06173 CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 C08L61/32 C08J A. CLASS C08J5/24 C08G73/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L C08G C08J IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR 1-21 AG) 13 October 1982 (1982-10-13) page 1, paragraph 1 page 1, last paragraph -page 3, paragraph page 5, paragraph 2 -page 10, paragraph 2; claims; examples X GB 851 295 A (BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS) 1-21 12 October 1960 (1960-10-12) page 1, line 18 -page 2, line 65 page 2, line 119-123 page 5, line 15 -page 6, line 25; claims; examples Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the International "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 23 September 2003 01/10/2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06173

		PCI/EP 03/061/3
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 526 804 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10 February 1993 (1993-02-10) page 2, line 1-6 page 2, line 18 -page 3, line 50; claims; examples	1-15,21
X	EP 0 068 162 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 5 January 1983 (1983-01-05) page 1, line 4-10 page 7, line 18 -page 9, line 21 page 10, line 6 -page 20, line 19; claims; examples	1-15,21
X	EP 0 342 386 A (BASF AG) 23 November 1989 (1989-11-23) page 2, line 1-3 page 2, line 23 -page 3, line 53; claims; examples 1,2	1-15,21
Х,Р	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29 January 2003 (2003-01-29) page 2, paragraph 4 -page 10, paragraph 53; claims; examples 3,4 page 2	1-21
Х,Р	WO 03 046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH; BUCKA HARTMUT (AT); BURGER MARTIN (AT); DIC) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, paragraph 3 -page 4, paragraph 4 page 5, last paragraph 3 -page 24, last paragraph; claims 29,30; examples 4-9,11	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/06173

Patent document dited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0062179	Α	13-10-1982	DE	3111936 A1	07-10-1982
LI UUULIIJ	••	10 10 1500	EP	0062179 A1	13-10-1982
		•	ES	8305803 A1	16-07-1983
			JP	57171748 A	22-10-1982
			US	4430380 A	07-02-1984
		•	ZA	8202057 A	23-02-1983
				6202057 A	23-02-1983
GB 851295	Α	12-10-1960	NONE	ر د د ب ن ن ن می مرحوب می می می به به می به	
EP 0526804	Α	10-02-1993	AT	398768 B	25-01-1995
			AT	154791 A	15-06-1994
			AT	116664 T	15-01-1995
			DE	59201134 D1	16-02-1995
			DK	526804 T3	13-03-1995
			ΕP	0526804 A1	10-02-1993
			ES	2066529 T3	01-03-1995
			JP	3282634 B2	20-05-2002
			JР	7003052 A	06-01-1995
			ÜS	5206066 A	27-04-1993
EP 0068162	Α	05-01-1983	DE	3125615 A1	13-01-1983
			AT	22910 T	15-11-1986
			DE	3273794 D1	20-11-1986
			EP	0068162 A2	05-01-1983
			ES	8307851 A1	01-11-1983
			PT	75146 A ,B	01-07-1982
			US	4535031 A	13-08-1985
			ZA	8203767 A	30-03-1983
EP 0342386	Α	23-11-1989	DE	3814292 A1	09-11-1989
			AT	103618 T	15-04-1994
			DE	58907322 D1	05-05-1994
			ΕP	0342386 A1	·23-11-1989
			ES	2061767 T3	16-12-1994
			NO	891708 A ,B,	30-10-1989
EP 1279686	Α	29-01-2003	DE	10136321 C1	12-12-2002
Li 12,5000	••	E5 01 2000	ĒΡ	1279686 A2	29-01-2003
			US	2003045667 A1	06-03-2003
WO 03046053	Α	05-06-2003	AT	18122001 A	15-09-2003
MO 03040033	^	05 00 2005	Wo	03046053 A1	05-06-2003
			AT	18132001 A	15-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation les Aktenzeichen PCT/EP 03/06173

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L61/32 C08J5/24 C08G73/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08G C08J

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr, Anspruch Nr.	
X	EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) Seite 1, Absatz 1 Seite 1, letzter Absatz -Seite 3, Absatz 1 Seite 5, Absatz 2 -Seite 10, Absatz 2; Ansprüche; Beispiele	1-21	
X	GB 851 295 A (BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS) 12. Oktober 1960 (1960-10-12) Seite 1, Zeile 18 -Seite 2, Zeile 65 Seite 2, Zeile 119-123 Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele -/-	1-21	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	*T* Spälere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum				
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der				
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist				
*L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	perinderland or Title least house and between the				
ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen				
'O' Veröffentlichung, die sich auf eine m	Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und				
P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts				
23. September 2003	01/10/2003				
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	· Bevollmächtigter Bediensteter				
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.					
Fax: (+31-70) 340-3016	Otegui Rebollo, J				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation les Aktenzelchen
PCT/EP 03/06173

C /Fortont		FCI/EF US	,
Kategorie*	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
x	EP 0 526 804 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10. Februar 1993 (1993-02-10) Seite 2, Zeile 1-6 Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 50; Ansprüche; Beispiele		1-15,21
X	EP 0 068 162 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 5. Januar 1983 (1983-01-05) Seite 1, Zeile 4-10 Seite 7, Zeile 18 -Seite 9, Zeile 21 Seite 10, Zeile 6 -Seite 20, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele		1-15,21
X	EP 0 342 386 A (BASF AG) 23. November 1989 (1989-11-23) Seite 2, Zeile 1-3 Seite 2, Zeile 23 -Seite 3, Zeile 53; Ansprüche; Beispiele 1,2		1-15,21
X,P	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Seite 2, Absatz 4 -Seite 10, Absatz 53; Ansprüche; Beispiele 3,4 Seite 2		1–21
X,P	WO 03 046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH; BUCKA HARTMUT (AT); BURGER MARTIN (AT); DIC) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 2, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 4 Seite 5, letzter Absatz Seite 20, Absatz 3 -Seite 24, letzter Absatz; Ansprüche 29,30; Beispiele 4-9,11		1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internations Aktenzeichen
PCT/EF 03/06173

					<u> </u>	
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0062179	Α	13-10-1982	DE	3111936	Δ1	07-10-1982
LI 0002173	^	13 10 1902	EP	0062179		13-10-1982
			ES	8305803		16-07-1983
			JP	57171748		22-10-1982
			US	4430380	Α	07-02-1984
			ZA	8202057		23-02-1983
GB 851295	Α	12-10-1960	KEIN	 E		
EP 0526804	Α	10-02-1993	AT	398768	В	25-01-1995
	• •		AT	154791		15-06-1994
			ΑŤ	116664		15-01-1995
			DE	59201134		
						16-02-1995
			DK	526804		13-03-1995
			EP	0526804		10-02-1993
			ES	2066529		01-03-1995
			JP	3282634	B2	20-05-2002
			JP	7003052		06-01-1995
		•	ÜS	5206066		27-04-1993
EP 0068162	Α	05-01-1983	DE	3125615	Δ1	13-01-1983
FI 000010F	^,	05 01 1505	AT	22910		15-11-1986
				3273794		
			DE			20-11-1986
			EP	0068162		05-01-1983
		•	ES	8307851		01-11-1983
			PT	75146		01-07-1982
			US	4535031	Α	13-08-1985
			ZA	8203767	A	30-03-1983
EP 0342386	Α	23-11-1989	DE	3814292	A1	09-11-1989
	••		AT	103618		15-04-1994
			DE	58907322		05-05-1994
			EP	0342386		23-11-1989
			ES	2061767		16-12-1994
			NO	891708	A ,B,	30-10-1989
EP 1279686	A	29-01-2003	. DE	10136321	C1	12-12-2002
			EP	1279686	A2	29-01-2003
			US	2003045667	A1	06-03-2003
WO 03046053	A	05-06-2003	AT	18122001	A	15-09-2003
			WO	03046053		05-06-2003
			ΑT	18132001	A	15-09-2003